

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003. 04. 18

申 请 号： 03116479. X

REC'D 04 JUN 2004

WIPO

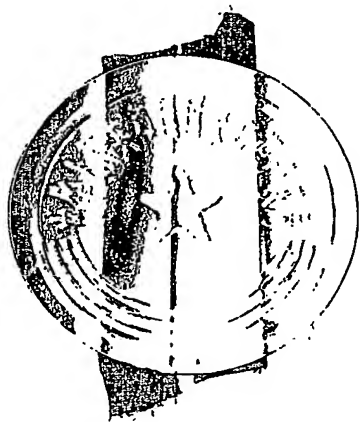
PCT

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 增韧尼龙、其制备方法及用途

申 请 人： 上海杰事杰新材料股份有限公司

发明人或设计人： 杨桂生、解廷秀



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

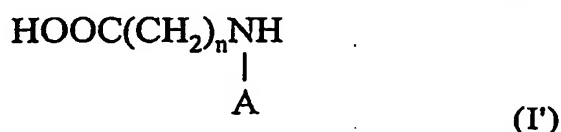
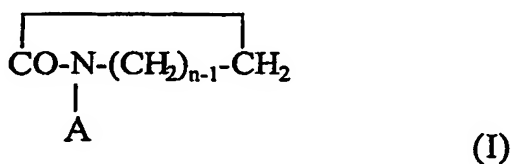
中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 5 月 9 日

# 权 利 要 求 书

1. 一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

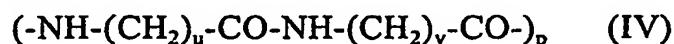
- 10 所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙：



式(II)中，D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$ ，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代；E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



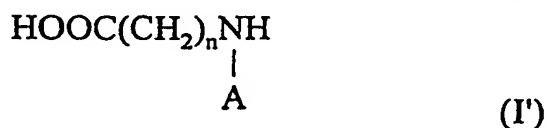
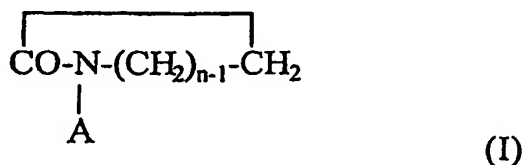
- 15 式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；



式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且  $u \neq v$ ，

所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%，该增韧尼龙有良好的界面结合，用差示扫描量热法测得只有一个熔融峰。

- 20 2. 一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



25

式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

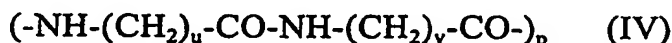
所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙：



式(II)中，D表示 $-(\text{CH}_2)_x-$ ，其中的H可任选地被 $\text{C}_{1-4}$ 烷基取代；E表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的H可任选地被 $\text{C}_{1-4}$ 烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；



式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且 $u \neq v$ ，

10 该增韧尼龙是在作为增韧剂的所述长链尼龙的存在下对所述环状内酰胺单体进行聚合获得的，作为增韧剂的所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的2-45%。

3. 如权利要求1或2所述的增韧尼龙，其特征在于所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的6-25%。

15 4. 如权利要求1或2所述的增韧尼龙，其特征在于所述环状内酰胺单体是选自以下单体中的一种或多种：丁内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、壬内酰胺、癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-正辛基壬内酰胺、N-叔丁基十二内酰胺；所述相应的氨基酸包括 $\omega$ -氨基丁酸、 $\omega$ -氨基戊酸、 $\omega$ -氨基己酸、 $\omega$ -氨基庚酸、 $\omega$ -氨基辛酸、 $\omega$ -氨基壬酸、 $\omega$ -氨基癸酸、 $\omega$ -氨基十一酸、 $\omega$ -氨基十二酸；所述长链尼龙是选自以下  
20 尼龙的一种或多种：尼龙-1010、尼龙-1111、尼龙-1212、尼龙-1313、尼龙-46、尼龙-610、尼龙-612、尼龙-613、尼龙-1011、尼龙-1012、尼龙-1213、尼龙-8、尼龙-9、尼龙-11、尼龙-12、尼龙-13、聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)、聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)、共缩聚尼龙 6/7、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/12、共缩聚尼龙 6/13、共缩聚尼龙 10/11、共缩聚尼龙 10/12、共缩聚尼龙 12/13、  
25 尼龙 6T、尼龙 10T。

5. 一种制备权利要求1或2所述增韧尼龙的方法，该方法包括以下步骤：  
将所述长链尼龙树脂溶解于所述内酰胺单体或其相应的氨基酸中，  
对所述内酰胺单体或其相应的氨基酸进行聚合反应，  
所述溶解步骤和聚合反应步骤同时进行，或者先进行溶解再对获得的溶  
30 液进行聚合。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征在于所述聚合反应用选自浇铸、反

应挤出、水解聚合和固相聚合中的任一种工艺进行。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于该方法包括以下步骤：将所述长链尼龙溶解在熔融的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，脱水，然后加入催化剂，脱水，将温度升到 120-200℃ 时加入助催化剂并立即倒入经预热的  
5 模具中，在烘箱中进行聚合反应，聚合反应温度为 150-250℃ 获得增韧尼龙。

8. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

向位于一反应器内的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中加入长链尼龙并使之溶解，真空除水，加入催化剂，继续真空除水，

在另一个反应器中加入环状内酰胺单体或其相应的氨基酸以及助催化  
10 剂，真空脱水，

将两个反应器中的内容物分别加入挤出机进行聚合反应，控制聚合段的温度为 220-250℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 0.5-7 分钟，挤出获得增韧尼龙。

9. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于该方法包括以下步骤：向环状  
15 内酰胺单体或其相应的氨基酸中加入长链尼龙，加热溶解，加入水，在温度为 200-250℃、压力为 10-20 MPa 的条件下进行水解聚合，0.5-6 小时后减压并真空脱水，继续聚合以进一步提高粘度，获得增韧尼龙。

10. 权利要求 1 或 2 所述的增韧尼龙在制造齿轮、轴承、精密仪器零部件、汽车零部件上的用途。

# 说明书

## 增韧尼龙、其制备方法及用途

### 5      技术领域

本发明涉及增韧尼龙、其制备方法及用途，具体涉及用长链尼龙增韧基体尼龙而获得的增韧尼龙、其制备方法及用途。

### 背景技术

10      尼龙的增韧大多采用橡胶组份，如乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶等；热塑性弹性体组份，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)等。由于这些体系与尼龙基体的相容性很差，因此往往需要加入增溶剂，例如马来酸酐接枝的弹性体，如马来酸酐接枝聚乙烯(E-g-MAH)、马来酸酐接枝热塑性弹性体(TPE-g-MAH)等。这样得到的尼龙属于合金形式，制备工艺相对较为复杂。

20      浇铸尼龙具有较高的分子量和很好的力学性能，然而浇铸获得的大型制品由于韧性不足容易发生破裂，特别是对缺口比较敏感，因此需要对其进行改性。目前浇铸尼龙-6 的增韧方法主要是通过通过与十二内酰胺共聚合，或者用橡胶组份来改性，目前采用的改性剂一般为氨基封端的聚氧化乙烯，聚氧化丙烯或其共聚物，氨基封端的液体聚丁二烯，丁腈橡胶等。例如：美国专利 US 4,882,382、US 4,994,524、US 5,189,098 披露了用核-壳聚合物来增韧浇铸尼龙的方法，该方法是制备由弹性体的核和硬的热塑性的壳组成的聚合物的水分散液，将其与己内酰胺的水溶液混合，然后除去水分得到一种分散体。将该分散体与催化剂和己内酰胺共同聚合获得橡胶增韧的尼龙-6 聚合物，其中核-壳聚合物的含量一般大于 10%。这种增韧剂的制备过程步骤较复杂，不利于操作。

25      对于通过水解缩聚或螺杆反应挤出的尼龙大多也是通过加入橡胶组份或反应性低分子增韧剂进行增韧，或者在形成树脂后采用橡胶或弹性体通过螺  
30      杆挤出来增韧。

但是，在上述所有的增韧尼龙中，橡胶组份和热塑性弹性体组分不溶于尼龙的单体内酰胺中，它们在体系中与尼龙基体是分相的，其性能与分散相的大小有关，且其结晶度降低，材料的强度降低较大。因此，难以用橡胶组份和热塑性弹性体组分作为增韧剂来增韧浇铸尼龙。

5

### 发明内容

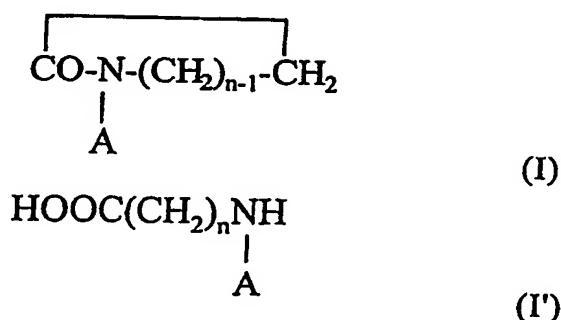
本发明的目的是提供一种增韧尼龙，该尼龙具有增强的韧性，无需使用增溶剂，也不会出现分相从而降低材料强度的现象。

10 本发明还有一个目的是提供一种非常简便、易操作的制备增韧尼龙的方法。

本发明再有一个目的是提供增韧尼龙的用途。

本发明提供了一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：

15



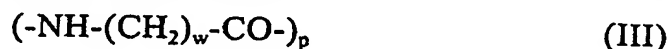
式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙：

20

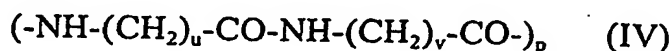


式(II)中，D 表示 $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-}$ ，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代；E 表示 $\text{-(CH}_2\text{)}_y\text{-}$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；

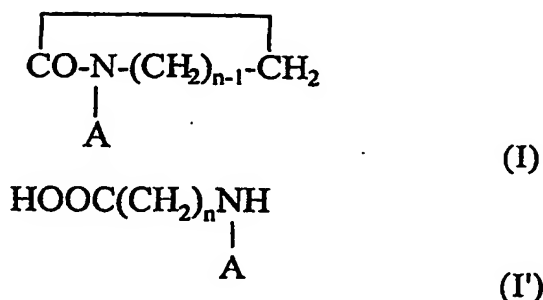
25



式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且  $u \neq v$ ，

所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%，该增韧尼龙有良好的界面结合，用差示扫描量热法测得只有一个熔融峰。

本发明提供一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

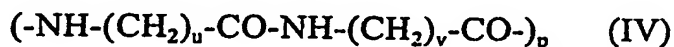
所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙：



- 10 式(II)中，D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$ ，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代；E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；



- 15 式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且  $u \neq v$ ，

该增韧尼龙是在作为增韧剂的所述长链尼龙的存在下对所述环状内酰胺单体进行聚合获得的，作为增韧剂的所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%。

- 在本发明的技术方案中，优选的是所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 6-25%。所述环状内酰胺单体是选自以下单体中的一种或多种：丁内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、壬内酰胺、癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-正辛基壬内酰胺、N-叔丁基十二内酰胺；所述相应的氨基酸包括 $\omega$ -氨基丁酸、 $\omega$ -氨基戊酸、 $\omega$ -氨基己酸、 $\omega$ -氨基庚酸、 $\omega$ -氨基辛酸、 $\omega$ -氨基壬酸、 $\omega$ -氨基癸酸、 $\omega$ -氨基十一酸、 $\omega$ -氨基十二酸；所述长链尼龙是选自以下尼龙的一种或多种：尼龙-1010、尼龙-1111、尼龙-1212、尼龙-1313、尼龙-46、尼龙-610、尼龙-612、尼龙-613、尼龙-1011、尼龙-1012、尼龙-1213、尼龙-8、尼龙-9、尼龙-11、尼龙-12、尼龙-13、聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)、聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)、共缩聚尼龙 6/7、
- 20
- 25

共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/12、共缩聚尼龙 6/13、共缩聚尼龙 10/11、共缩聚尼龙 10/12、共缩聚尼龙 12/13、尼龙 6T、尼龙 10T。

本发明还提供了一种制备本发明增韧尼龙的方法，该方法包括以下步骤：  
5 将所述长链尼龙树脂溶解于所述内酰胺单体或其相应的氨基酸中，对所述内酰胺单体或其相应的氨基酸进行聚合反应，所述溶解步骤和聚合反应步骤同时进行，或者先进行溶解再对获得的溶液进行聚合。

在本发明的制备方法中，上述聚合反应较好是用选自浇铸、反应挤出、水解聚合和固相聚合中的任一种工艺进行。

浇铸工艺包括以下步骤：将所述长链尼龙溶解在熔融的环状内酰胺单体  
10 或其相应的氨基酸中，脱水，然后加入催化剂，脱水，将温度升到 120-200℃ 时加入助催化剂并立即倒入经预热的模具中，在烘箱中进行聚合反应，聚合反应温度为 150-250℃ 获得增韧尼龙。

反应挤出工艺包括以下步骤：向位于一反应器内的环状内酰胺单体或其  
15 相应的氨基酸中加入长链尼龙并使之溶解，真空除水，加入催化剂，继续真空除水；在另一个反应器中加入环状内酰胺单体或其相应的氨基酸以及助催化剂，真空脱水；将两个反应器中的内容物分别加入挤出机进行聚合反应，控制聚合段的温度为 220-250℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 0.5-7 分钟，挤出获得增韧尼龙。

水解聚合工艺包括以下步骤：向环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中加  
20 入长链尼龙，加热溶解，加入水，在温度为 200-250℃、压力为 10-20 MPa 的条件下进行水解聚合，0.5-6 小时后减压并真空脱水，继续聚合以进一步提高粘度，获得增韧尼龙。

本发明还提供了增韧尼龙在制造齿轮、轴承、精密仪器零部件、汽车零部件上的用途。

25 本发明采用长链尼龙增韧由环状内酰胺均聚或共聚形成的基体尼龙，获得增韧尼龙。该尼龙具有增强的韧性，表现为优良的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度。此外，还具有非常好的耐低温性能，在 -40℃ 其韧性也降低不大。该尼龙无需使用增溶剂，也不会出现已有技术中增韧剂和基体分相从而降低材料强度的现象。由于长链尼龙能溶于内酰胺单体中，因此本发明制  
30 备增韧尼龙的方法简便易操作，且无需使用增溶剂或其它手段来增强增韧剂与基体尼龙的相容性。



### 附图的简要说明

图 1 是本发明将 8 重量%(以增韧尼龙总重量计)的尼龙 1212 树脂加入己内酰胺单体中所得产物的电镜照片, 放大率为 30000 倍。

5 图 2 是本发明将 10 重量%(以增韧尼龙总重量计)的尼龙 1212 树脂加入己内酰胺单体中所得产物的电镜照片, 放大率为 4000 倍。

图 3 是已有技术中未经增韧的纯尼龙 6 的电镜照片, 放大率为 10000 倍。

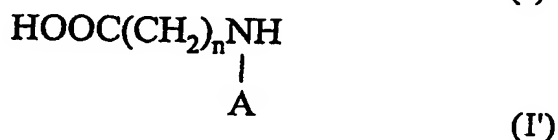
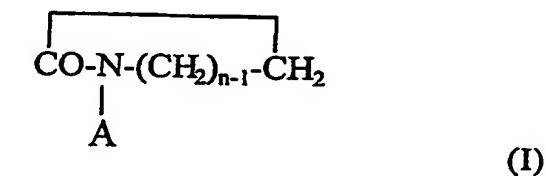
图 4 是用本发明方法制得的尼龙 1212 增韧的尼龙 6 的差示扫描量热(DSC)谱图。

10 图 5 是尼龙 6 与尼龙 1212 的共混物差示扫描量热(DSC)谱图。

图 6 是纯尼龙 6 的差示扫描量热(DSC)谱图。

### 具体实施方式

15 本发明所用术语“基体尼龙”是指增韧尼龙中被增韧的尼龙部分, 该部分由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成, 所述环状内酰胺具有式(I)所示结构, 其相应的氨基酸具有式(I')所示结构。



20 式(I)和式(I')中, A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基,  $3 \leq n \leq 11$ 。

25 环状内酰胺单体包括丁内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、壬内酰胺, 癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-正辛基壬内酰胺、N-叔丁基十二内酰胺, 最好是己内酰胺。相应的氨基酸包括 $\omega$ -氨基丁酸、 $\omega$ -氨基戊酸、 $\omega$ -氨基己酸、 $\omega$ -氨基庚酸、 $\omega$ -氨基辛酸、 $\omega$ -氨基壬酸、 $\omega$ -氨基癸酸、 $\omega$ -氨基十一酸、 $\omega$ -氨基十二酸。基体尼龙可以由任一种环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚而成, 包括例如: 尼龙 4、尼龙 5、尼龙 6、尼龙 7、尼龙 8、尼龙 9、尼龙 10、尼龙 11 和尼龙 12。基体尼龙也可以由这些环状内酰胺单体或其相应的氨基酸共聚而成, 包括例如: 共缩聚

尼龙 4/6(该尼龙可由 $\omega$ -氨基丁酸和 $\omega$ -氨基己酸共缩聚形成)、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/9、共缩聚尼龙 6/12。

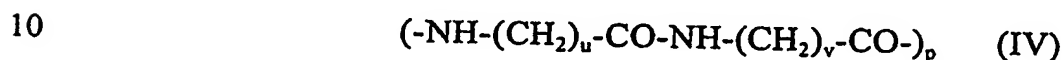
本发明所用术语“长链尼龙”是指重复单元中主链上碳原子数至少为 8 个的尼龙，这些尼龙包括重复单元如式(II)、(III)和(IV)所示的尼龙。



式(II)中，D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$ ，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代；E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被  $\text{C}_{1-4}$  烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；



式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且  $u \neq v$ 。

本发明作为增韧剂的长链尼龙在重复单元的主链上具有至少 8 个，更好是至少 10 个碳原子。这种长链尼龙可以是重复单元如式(II)、(III)和(IV)所示的尼龙，优选的是尼龙-1010、尼龙-1111、尼龙-1212、尼龙-1313、尼龙-46、  
15 尼龙-610、尼龙-612、尼龙-613、尼龙-1011、尼龙-1012、尼龙-1213、聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)、聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)、尼龙-8、尼龙-9、尼龙-11、尼龙-12、尼龙-13、共缩聚尼龙 6/7、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/12、共缩聚尼龙 6/13、共缩聚尼龙 10/11、共缩聚尼龙 10/12、共缩聚尼龙 12/13、尼龙 6T、尼龙 10T，以及它们的组合。对于长链尼龙的分子量并无特别限制，  
20 只要能溶解于环状内酰胺或其相应的氨基酸即可。

本发明使用长链尼龙作为增韧剂，以此代替已有技术中的橡胶或热塑性弹性体。长链尼龙的特点是能溶于环状内酰胺单体或其相应的氨基酸的尼龙聚合物。这些尼龙聚合物可以是均聚物，也可以是共聚物。这些长链尼龙与基体尼龙具有相似的结构，都含有酰胺键，因此相容性较好，即有很好的界面结合。同时，由于长链尼龙在重复单元的主链上具有至少 8 个碳原子，所以会改变氢键密度，从而改变其结晶方式和结晶度，这种独特的结构造成很好的韧性，使得尼龙的韧性得到很大提高。长链尼龙的添加量可以根据工艺的不同及材料性能的要求进行变化，通常为以增韧尼龙总重量计的 2-45%，特别好是 6-25%。

30 本发明的增韧尼龙可以用简单易行的方法加以制备。例如较好是，可以通过单体浇铸的阴离子引发聚合，单(双)螺杆的反应挤出工艺，水解缩聚的聚

合方法等来制备增韧尼龙。

在浇铸工艺中，将增韧用长链尼龙直接溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，真空除水，加入催化剂和助催化剂，浇铸在模具中进行聚合反应，由此获得增韧尼龙。

5 在反应挤出工艺中，将长链尼龙溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中并加入催化剂，与另一含有助催化剂的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸通过计量泵分别加入到混合器中混合，然后进入挤出机(例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机)反应挤出，得到增韧的增韧尼龙。

10 在水解聚合工艺中，将长链尼龙、环状内酰胺单体或其相应的氨基酸加入聚合釜中，搅拌下高温(例如 200-250℃)水解缩聚，然后抽真空以提高树脂粘度，0.2-6 小时后加压出料切粒，得到增韧尼龙。此外，该尼龙还可以继续进行固相缩聚得到高分子量的尼龙。

15 在使用 $\omega$ -氨基酸作为基体尼龙单体的情况下，还可以用固相聚合来制备本发明的增韧尼龙。具体是，向 $\omega$ -氨基酸中加入长链尼龙，在 200-250℃进行缩合聚合，然后在 150-200℃及真空下固相缩聚继续提高其分子量，6-24 小时后获得经增韧的尼龙体系。

20 这些工艺中，催化剂和助催化剂的种类和用量是本领域技术人员根据具体情况能够容易确定的。优选是，催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠、格氏试剂等，助催化剂为异氰酸酯、酰基酰胺、酰氯、碳酸酯、聚酯、尿素等，具体的可以是 2,4-二异氰酸酯(TDI)、乙酰基乙酰胺、乙酰氯、碳酸二甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。较好是，催化剂的用量为 0.0005-10 重量%，助催化剂的用量为 0.005-4 重量%，更好是 0.02-2 重量%，以环状内酰胺单体或其相应的氨基酸计。在水解聚合工艺中，水的加入量为 10-100 重量%，以环状内酰胺单体或其相应的氨基酸计。

25 在本发明的制备方法中，将长链尼龙加入环状内酰胺单体或其相应的氨基酸的时机可根据具体的聚合工艺来确定。在浇铸工艺中，长链尼龙需要先溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中再进行浇铸聚合反应。在反应挤出工艺中，可以将长链尼龙预先溶解在部分的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，然后在反应挤出时再加入剩余的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸。  
30 在反应釜水解聚合工艺中，可以先将长链尼龙溶解于环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中再对其进行聚合，也可以在进行了水解聚合时加入长链尼龙。

本发明的一个特点是用长链尼龙体系来增韧基体尼龙，使增韧用长链尼龙溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸的熔体中，这样增韧用长链尼龙得以单分子的形态分散在聚合物体系中，使得两者形成均相体系。从图 4 至图 6 的差示扫描量热(DSC)谱图可见，本发明的增韧尼龙体系只有一个熔融峰，而基体尼龙和长链尼龙的共混体系有两个熔融峰，这就证实了本发明增韧尼龙体系的均相性质。由图 1 至图 3 的扫描电镜可见，本发明增韧尼龙体系的结晶状态与常规的尼龙相比发生了变化，而正是这种变化使得基体尼龙的韧性和断裂生长率大幅提高。

本发明的另一特点是增韧用长链尼龙能溶于环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，可以获得均相溶液，该均相溶液适合于尼龙制备的浇铸工艺和反应挤出工艺。而在已有技术中，通常用橡胶来增韧尼龙，由于橡胶一般不溶于环状内酰胺单体，因此只能用螺杆挤出工艺来制备增韧尼龙，此外还必须加入增溶剂以增加增韧用橡胶和尼龙基体之间的相容性。

以下通过实施例进一步说明本发明，应该理解本发明并不局限于这些具体的实施例。除非另外指出，实施例中的份数和百分数均以重量计。

#### 实施例 1 (浇铸)

将 8 份尼龙-1212 在搅拌下溶解在 92 份熔融的己内酰胺单体中，在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 0.2% 的氢氧化钠，真空脱水溶解，生成酰胺钠为催化剂。将温度升至 140 °C，加入以单体重量计 0.4% 的 2,4-二异氰酸酯(TDI)，立即倒入到预升温至 165°C 的模具中，于 170°C 得烘箱中进行聚合反应，获得尼龙-1212 增韧的浇铸尼龙-6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。所得产物的电镜照片和 DSC 谱图分别如图 1 和图 4 所示。

#### 实施例 2 (挤出)

向位于一反应器的 70 份己内酰胺单体中加入 10 份尼龙-1212 粉末，在 140 °C 溶解。然后在不锈钢釜中真空下除水，加入以单体重量计 0.2% 的氢氧化钠，继续真空除水。在另一反应器中加入 20 份己内酰胺单体和以单体重量计 0.4% 的 TDI，真空脱水。通过计量泵分别加入到双螺杆挤出机中，控制聚合段的温度在 240°C，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 1-3 分钟。即可得到尼龙-1212 增韧的反应挤出尼龙-6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

所得产物的电镜照片如图 2 所示。

### 实施例 3 (固相缩聚)

5 在 50 份 $\omega$ -氨基丁酸和 45 份 $\omega$ -氨基己酸中加入 5 份尼龙-46 的切片, 在 230 $^{\circ}\text{C}$ 下缩合聚合, 然后在 160 $^{\circ}\text{C}$ 真空下固相缩聚继续提高其分子量, 24 小时后得到尼龙-46 改性的共缩聚尼龙 4/6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

### 实施例 4 (水解)

10 在 90 份 N-甲基己内酰胺单体中加入 10 份尼龙-1012 和 9 份去离子水, 加压到 12 MPa, 并升温到 230 $^{\circ}\text{C}$ , 水解聚合 4 小时。然后减压并抽真空继续聚合 2 小时, 充氮气出料切粒得到尼龙-1012 增韧的聚(N-甲基己内酰胺)。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

### 实施例 5 (浇铸)

15 把 6 份尼龙-3436 在加热下溶解在 94 份丁内酰胺中, 真空脱水 30 分钟, 加入以单体重量计 0.0005%氢氧化钾, 继续脱水 20 分钟, 当溶液温度达到 120 $^{\circ}\text{C}$ , 加入以单体重量计 0.02%乙酰基乙酰胺搅拌均匀, 迅速倒入预热到 180 $^{\circ}\text{C}$ 的模具中, 放入到 180 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中进行聚合反应, 即可得到尼龙-3436 增韧的  
20 尼龙-4。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

### 实施例 6 (浇铸)

将 2 份聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)在搅拌下溶解在熔融的 98 份丁内酰胺单体, 在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 2%氢氧化钾, 25 真空脱水溶解, 生成酰胺钠为催化剂。温度升到 160 $^{\circ}\text{C}$ 加入以单体重量计 2%乙酰氯, 立即倒入到预升温到 200 $^{\circ}\text{C}$ 的模具中, 于 200 $^{\circ}\text{C}$ 得烘箱中进行聚合反应, 即可得到聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)增韧的浇铸尼龙-4。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

### 实施例 7 (浇铸)

30 把 25 份尼龙 8 在加热下溶解在 75 份辛内酰胺中, 真空脱水 30 分钟, 加

11  
入以单体重量计 5%醇钠，继续脱水 20 分钟，当溶液温度达到 200℃，加入以单体重量计的 4%尿素搅拌均匀，迅速倒入预热到 250℃的模具中，放入到 250℃的烘箱中进行聚合反应，获得尼龙 8 改性的浇铸尼龙-8。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

5

#### 实施例 8 (浇铸)

把 15 份聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)在加热下溶解在 85 份壬内酰胺中，真空脱水 30 分钟，加入以单体重量计 10%格氏试剂，继续脱水 20 分钟，当溶液温度达到 130℃，加入以单体重量计 4% TDI 搅拌均匀，迅速倒入预热到 150℃的模具中，放入到 150℃的烘箱中进行聚合反应，获得聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)改性的浇铸尼龙-9。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

#### 实施例 9 (水解)

15 在 55 份 N-正辛基壬内酰胺单体中加入 45 份尼龙 13 的切片，在 140℃下溶解。加入 25 份去离子水，升温到 250℃并加压到 20 MPa 水解聚合，半小时后，减压并抽真空除去水份，继续聚合以进一步提高粘度，6 小时后，加压出料切粒，获得尼龙 13 增韧的聚(N-正辛基壬内酰胺)。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

#### 实施例 10 (水解)

20 在 70 份癸内酰胺单体中加入 30 份尼龙 24 的切片，在 140℃下溶解。加入 70 份去离子水，升温到 200℃并加压到 10 MPa 水解聚合，6 小时后，减压并抽真空除去水份，继续聚合以进一步提高粘度，0.2 小时后，加压出料切粒，获得尼龙 24 增韧的水解缩聚尼龙-10。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

#### 实施例 11 (浇铸)

30 将 10 份共缩聚尼龙 6/7 树脂在搅拌下溶解在 90 份癸内酰胺中，在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 0.02%氢氧化钾，真空脱水溶解，生成酰胺钠为催化剂。温度升到 140℃加入以单体重量计 0.005%TDI，立即倒入到预升温到 165℃的模具中，于 170℃的烘箱中进行聚合反应，获得共缩聚尼

龙 6/7 增韧的浇铸尼龙-10。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

#### 实施例 12 (挤出)

向位于一反应器的 100 份十二内酰胺单体中加入 15 份尼龙 6T 粉末，在  
5 100℃溶解。然后在不锈钢釜中真空下除水，加入以单体重量计 3%氢氧化钠，  
继续真空除水。在另一反应器中加入 20 份十二内酰胺单体和以单体重量计 2.5%  
碳酸二甲酯，真空脱水。通过计量泵分别加入到双螺杆挤出机中，控制聚合  
段的温度在 250℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 0.5-2 分钟。  
即可得到尼龙 6T 增韧的反应挤出尼龙-12。该经增韧尼龙体系的力学性能如  
10 表 1 所示。

#### 实施例 13 (固相缩聚)

在 50 份 $\omega$ -氨基己酸和 50 份 $\omega$ -氨基辛酸中加入 10 份共缩聚尼龙 10/12 的  
切片，在 200 °C下缩合聚合，然后在 150℃真空下固相缩聚继续提高其分子  
15 量，12 小时后得到共缩聚尼龙 10/12 改性的共缩聚尼龙 6/8。该经增韧尼龙体  
系的力学性能如表 1 所示。

#### 实施例 14 (挤出)

向位于一反应器的 100 份 N-叔丁基十二内酰胺单体中加入 20 份共缩聚  
20 尼龙 20/34，在 120℃溶解。然后在不锈钢釜中真空下除水，加入以单体重量  
计 0.002%氢氧化钠，继续真空除水。在另一反应器中加入 20 份 N-叔丁基十  
二内酰胺单体和以单体重量计 0.01%PET，真空脱水。通过计量泵分别加入到  
单螺杆挤出机中，控制聚合段的温度在 220℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆  
的停留时间为 5-7 分钟。即可得到共缩聚尼龙 20/34 增韧的反应挤出聚(N-叔  
25 丁基十二内酰胺)。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

#### 实施例 15 (固相缩聚)

在 95 份 $\omega$ -氨基十一酸单体中加入 5 份尼龙 1010 的切片，在 250 °C下缩  
合聚合，然后在 200℃真空下固相缩聚继续提高其分子量，6 小时后得到尼龙  
30 1010 增韧的尼龙 11。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

表 1

实 施 例	基体尼龙单体	长链尼龙	拉伸强 度 (MPa)	断裂伸 长率 (%)	缺口冲 击强度 (J/m)	-40℃的 冲击强 度 (J/m)
1	己内酰胺	尼龙-1212	45	546	236	215
2	己内酰胺	尼龙-1212	61.5	430	189	153
3	ω-氨基丁酸 ω-氨基己酸	尼龙-46	64	173	121	103
4	N-甲基己内酰胺	尼龙-1012	52	720	459	423
5	丁内酰胺	尼龙-3436	51	432	323	279
6	丁内酰胺	聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二 胺)	53	315	249	207
7	辛内酰胺	尼龙 8	47	470	537	523
8	壬内酰胺	聚(3-叔丁基己二 酰庚二胺)	45	723	578	517
9	N-正辛基壬内酰胺	尼龙 13	40	780	673	638
10	癸内酰胺	尼龙 24	40	780	753	724
11	癸内酰胺	共缩聚尼龙 6/7	45	670	573	552
12	十二内酰胺	尼龙 6T	44	420	483	472
13	ω-氨基己酸 ω-氨基辛酸	共缩聚尼龙 10/12	52	453	354	323
14	N-叔丁基十二内酰胺	共缩聚尼龙 20/34	40	820	728	709
15	ω-氨基十一酸	尼龙-1010	38	652	615	527
现有技术中几种尼龙的性能						
	尼龙 4		---	36	--	--
	尼龙 6		60-65	30	50-70	40-60
	尼龙 9		58-65	182	250-300	--
	尼龙 11		45-55	10-27	250-350	--

注：表中各性能用如下方法测得：拉伸强度、断裂伸长率：ASTM-D638；缺口冲击强度，ASTM-D256。



# 说明书附图

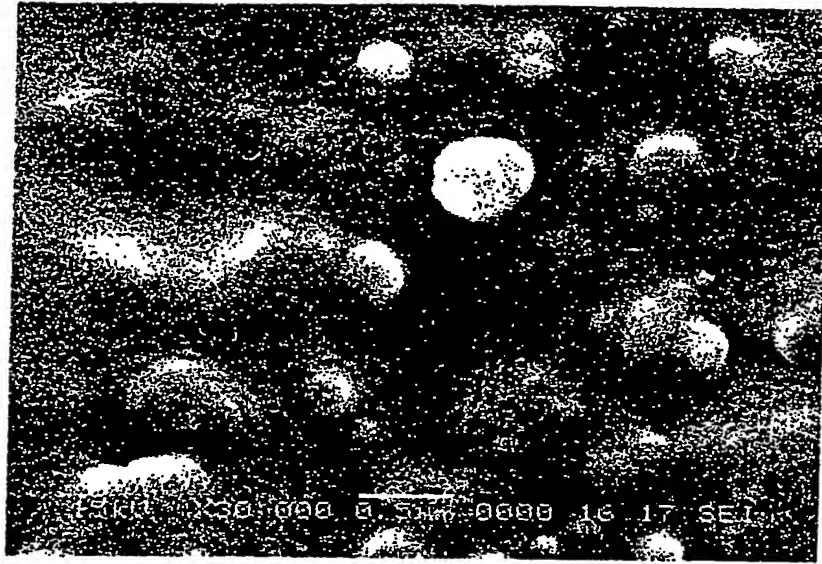


图 1



图 2

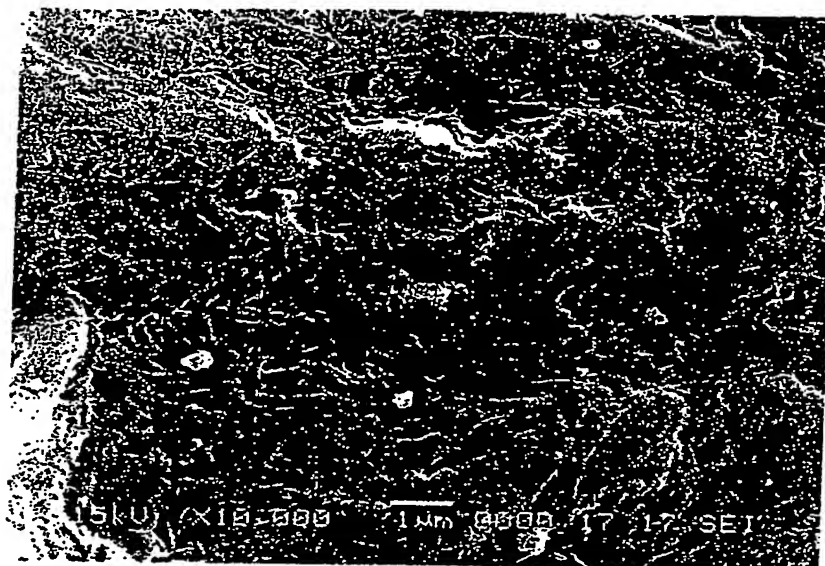


图 3

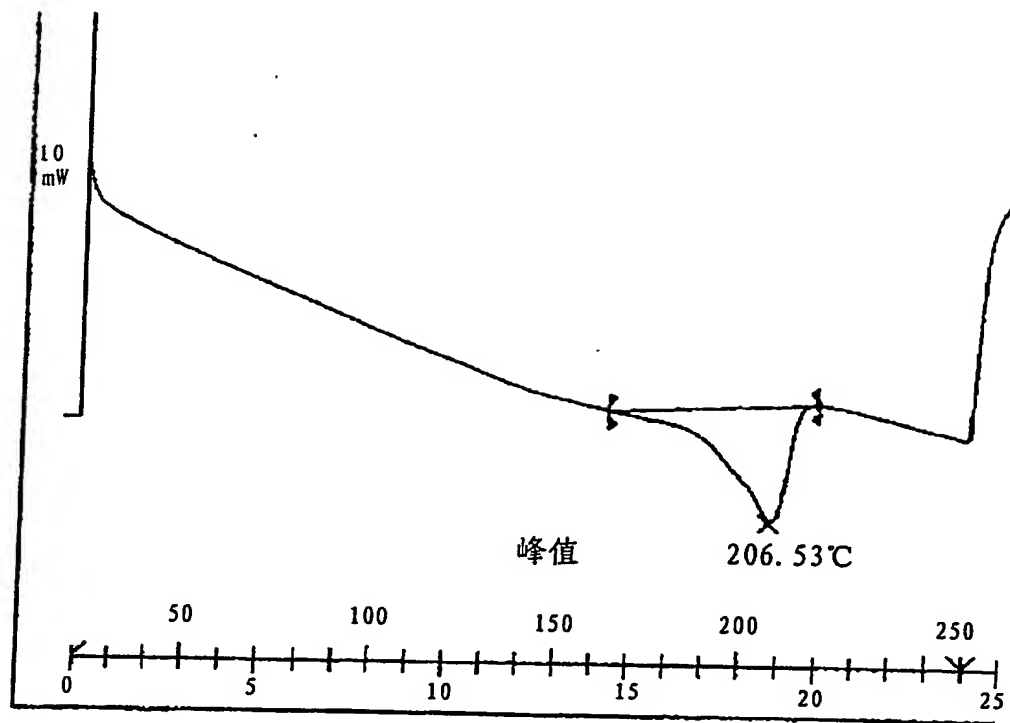


图 4

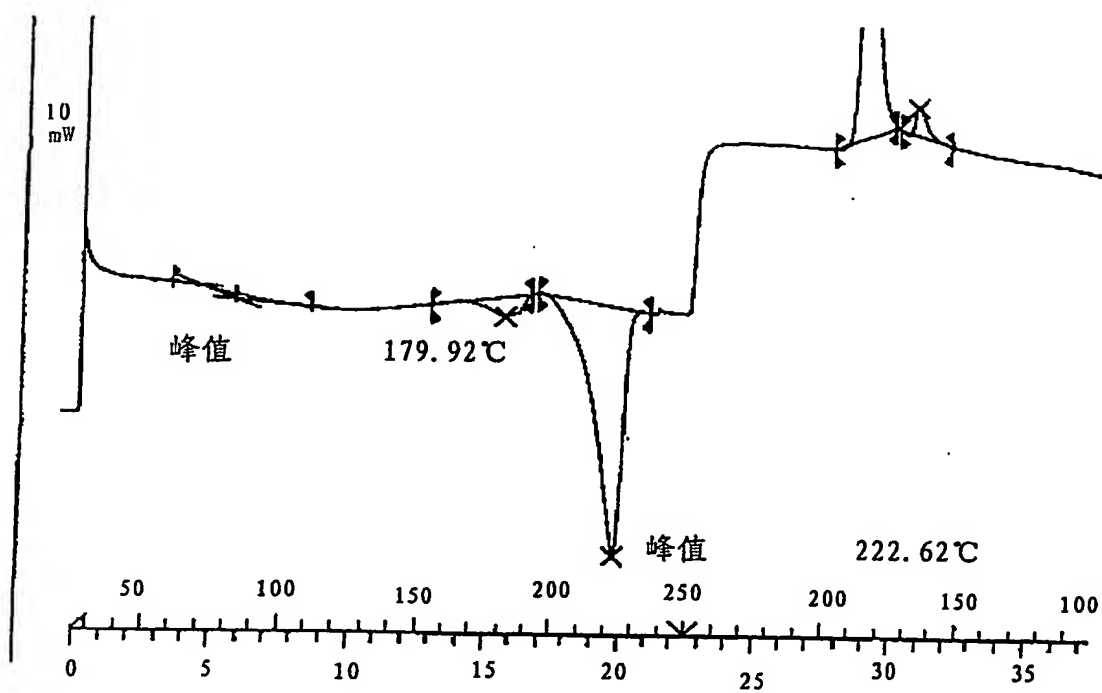


图 5

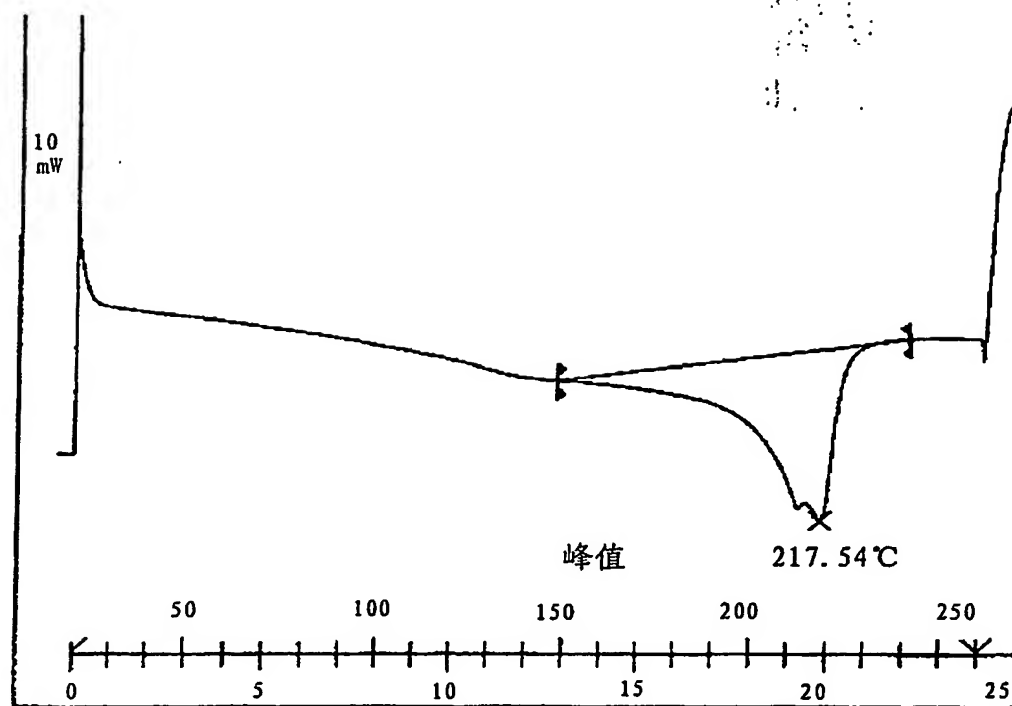


图 6